

Flame-resistant, mineral-filled thermoplastic moulding compositions with high track resistance.**Publication number:** DE4236122**Publication date:** 1994-04-28**Inventor:** MAGERSTEDT HERBERT DIPL ING (DE); ZANDER KLAUS DIPL CHEM DR (DE); FREITAG DIETER DIPL CHEM DR (DE); IDEL KARSTEN DIPL CHEM DR (DE); EL SAYED AZIZ DIPL ING DR (DE)**Applicant:** BAYER AG (DE)**Classification:****- international:** **C08K3/26; C08K3/00;** (IPC1-7): C09K21/00; C08L67/02; C08K3/26; C08K7/14; C08L21/00; C08L69/00; H01B3/30; C08L69/00; C08L83/10; C08L21/00; C08L51/00; C08L53/02; C08L55/02**- european:** C08K3/26**Application number:** DE19924236122 19921027**Priority number(s):** DE19924236122 19921027**Also published as:**

EP0595123 (A1)

JP7300552 (A)

EP0595123 (B1)

ES2193139T (T3)

Report a data error here

Abstract not available for DE4236122

Abstract of corresponding document: **EP0595123**

Tracking-resistant and flame-resistant thermoplastic moulding compositions comprising A) from 20 to 60 parts by weight of calcium magnesium carbonate hydrate, B) from 30 to 80 parts by weight of polyalkylene terephthalate and C) from 0 to 30 parts by weight of glass fibres, where the sum A+B+C is 100, and where, if desired, in each case from 1 to 20 parts by weight of polyalkylene terephthalate can be replaced by aromatic polycarbonate and/or elastomeric polymer having a glass transition temperature of <-10°C, and where the moulding composition can contain from 1 to 10 parts by weight of halogenated compounds and from 0.5 to 5 parts by weight (in each case based on 100 parts by weight of A+B+C) of antimony trioxide or antimony pentoxide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 36 122 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 36 122.2
㉑ Anmeldetag: 27. 10. 92
㉒ Offenlegungstag: 28. 4. 94

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 L 67/02
C 08 K 3/28
C 08 L 69/00
C 08 L 21/00
C 08 K 7/14
H 01 B 3/30
// (C08L 69/00,83:10)
(C08L 21/00,51:00,
53:02,55:02)C09K
21/00

DE 42 36 122 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Magerstedt, Herbert, Dipl.-Ing., 4130 Moers, DE;
Zander, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 4300 Essen, DE;
Freitag, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;
Idel, Karsten, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE; El
Sayed, Aziz, Dipl.-Ing. Dr., 5090 Leverkusen, DE

⑤④ Flammgeschützte, mineralgefüllte, thermoplastische Formmassen mit hoher Kriechstromfestigkeit

⑤⑤ Verwendung von
A) 20 bis 80 Gew.-Teilen Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat, in
B) 30 bis 80 Gew.-Teilen Polyalkylenterephthalat, und
C) 0 bis 30 Gew.-Teilen Glasfasern,
wobei die Summe aus A+B+C 100 ergibt und wobei
gegebenenfalls jeweils 1 bis 20 Gew.-Teile, Polyalkylenterephthalat durch gegebenenfalls aromatisches Polycarbonat und gegebenenfalls kautschukelastisches Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von < -10°C ersetzt werden kann, zur Erzielung einer hohen Kriechstromfestigkeit bei einem gleichzeitig guten flammwidrigen Verhalten ohne Schädigung der thermoplastischen Matrix.

DE 42 36 122 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Calcium-Magnesium-Carbonat in thermoplastischen Formmassen auf der Basis von Polyalkylenterephthalat und gegebenenfalls aromatischem Polycarbonat und gegebenenfalls kautschukelastischem Polymerisat und gegebenenfalls Glasfasern, sowie aus diesen thermoplastischen Formmassen hergestellte Formkörper zur Erzielung einer hohen Kriechstromfestigkeit bei einem gleichzeitig guten flammwidrigen Verhalten ohne Schädigung der thermoplastischen Matrix.

Wie beispielsweise aus der Literatur Kunststoffe 80 (1990), Seite 3 und 4, bekannt ist, lassen sich Kunststoffe, wie Duroplaste, Elastomere, Polyamid, Polycarbonat, etc. durch den Einsatz von Mineralien mit einem hohen Kristallwassergehalt, wie z. B. mit Magnesiumhydroxid, flammhemmend einstellen.

Aus den oben aufgeführten Literaturstellen ist zu entnehmen, daß Kunststoffteile, die einen mineralischen Füllstoff enthalten, zwar eine gute flammhemmende Wirkung aufweisen, aber aufgrund des für die flammhemmende Wirkung benötigten hohen Anteils (> 45 Gew.-%) deutlich verminderte Eigenschaften resultieren.

Es wurde gefunden, daß mit einem Polyalkylenterephthalat, welches mit einem Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat ausgestattet ist, eine hohe Kriechstromfestigkeit bei einem gleichzeitig guten flammwidrigen Verhalten und guten übrigen Eigenschaften ohne Schädigung der thermoplastischen Matrix erzielt wird.

Der Vorteil für flammgeschützte Systeme liegt darin, daß neben der flammschützenden Wirkung eine hohe Kriechstromfestigkeit bei einer gleichzeitig guten Einbindung in das thermoplastische Gefüge ohne Schädigung derselben zu beobachten ist und ein solches preiswertes und halogenfreies System von hohem wirtschaftlichen Interesse ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine thermoplastische Formmasse auf Basis Polyalkylenterephthalat mit einem handelsüblichen, preiswerten und damit wirtschaftlichen Füllstoff bereitzustellen, wobei die daraus erhältlichen Formkörper oder Formteile sich durch eine gute flammschützende Wirkung bei einer gleichzeitig hohen Kriechstromfestigkeit ohne Schädigung der Matrix auszeichnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von

- A) 20 bis 60 Gew.-Teilen Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat, in
- B) 30 bis 80 Gew.-Teilen Polyalkylenterephthalat, und
- C) 0 bis 30 Gew.-Teilen Glasfasern,

wobei die Summe aus A + B + C 100 ergibt und wobei gegebenenfalls jeweils 1 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-Teile Polyalkylenterephthalat durch gegebenenfalls aromatisches Polycarbonat und gegebenenfalls kautschukelastisches Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von $< -10^{\circ}\text{C}$ ersetzt werden kann, zur Erzielung einer hohen Kriechstromfestigkeit bei einem gleichzeitig guten flammwidrigen Verhalten ohne Schädigung der thermoplastischen Matrix. Obwohl es aufgrund der basischen Bestandteile zu erwarten gewesen wäre, daß die rheologischen Eigenschaften starke Einbußen erleiden, ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Die Lösungsviskosität zeigt mit diesen basischen Bestandteilen ein gleiches Niveau im Vergleich zu Produkten, die diese Bestandteile nicht enthalten.

Ein Teil der Polyalkylenterephthalat-Komponente kann durch aromatisches Polycarbonat und gegebenenfalls kautschukelastische Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur von $< -10^{\circ}\text{C}$ ersetzt werden. Auch die erfindungsgemäße Zugabe von wiederaufgearbeiteten Bestandteilen der thermoplastischen Formmassen ist möglich, ohne daß die beschriebenen Eigenschaften nachteilig beeinflusst werden.

Komponente A

Als Magnesium-Calcium-Carbonat-Hydrat gemäß dieser Erfindung wird handelsübliches natürliches Mineral mit oder ohne Oberflächenbehandlung verwendet. Zur Oberflächenbehandlung werden in der Regel Aminosilane verwendet. Feinteiliges (0,4–10 microns) Mg–Ca–Carbonat-Hydrat, wie beispielsweise Securoc® (incemin AG) können verwendet werden (MgO = ca. 40%, CaO = ca. 5,5%, Glühverlust bei 1100°C = ca. 54%), vgl. Beispiele.

Komponente B

Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 ff, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise 90 Mol.-% bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäurerestern bis zu 20 Mol.-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Butandiol-1,4-glykolresten bis zu 20 Mol.-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21

C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 2407 776, 27 15932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z. B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugtes Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylethanol und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind (Polyethylen- und Polybutylenterephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

Die als Komponente B vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1 Gew.-Teile) bei 25° C.

Unter aromatischen Polycarbonaten im Sinne dieser Erfindung werden Homopolycarbonate und Mischungen dieser Polycarbonate verstanden, denen z. B. mindestens eines der folgenden Diphenole zugrunde liegt:

Hydrochinon,

Resorcin,

Dihydroxydiphenyle,

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,

Bis-(hydroxyphenyl)-ether,

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,

α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate.

Diese und weitere geeignete Diphenole sind z. B. in den US-PS 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 2275601, 2991 283, 3 271 367, 3062781, 2 970 131 und 2999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570703, 2063 050, 2063 052, 2211 956, 22 11 957 der französischen Patentschrift 1 561 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", beschrieben.

Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise:

2,2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-propan,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,

2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan

2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,

2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,

Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfid,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Diphenole können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden. Besonders bevorzugte aromatische Polycarbonate sind Polycarbonate auf der Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bzw. einem der anderen als bevorzugt genannten Diphenole. Ganz besonders bevorzugt sind solche auf Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan oder Gemische aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die aromatischen Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, z. B. durch Schmelzumesterung eines entsprechenden Bisphenols mit Diphenylcarbonat und in Lösung aus Bisphenolen und Phosgen. Die Lösung kann homogen sein (Pyridinverfahren) oder heterogen (Zweiphasengrenzflächenverfahren) (vgl. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, S 33ff, Intersciences Publ. 1964).

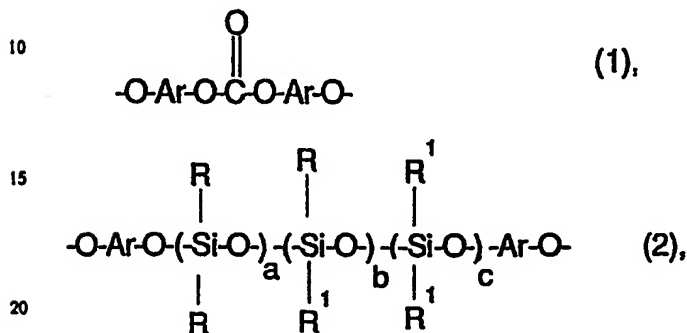
Die aromatischen Polycarbonate besitzen in der Regel mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von ca. 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 20.000 bis 80.000 (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung).

Copolycarbonate im Sinne der Erfindung sind insbesondere Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit mittlerem Molekulargewicht \bar{M}_w von ca. 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 20.000 bis 80.000 (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) und mit einem Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten von etwa 75 bis 97,5 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 97 Gew.-% und einem Gehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten von etwa 25 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 3 Gew.-%, wobei die Blockcopolymeren ausgehend von α,ω -Bis(hydroxyaryloxy)endgruppen-haltigen Polydiorganosiloxanen mit einem Polymerisationsgrad P_n von 5 bis 100, bevorzugt 20 bis 80, hergestellt werden.

Die Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockpolymeren können auch eine Mischung aus Polydiorganosilo-

xan-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit üblichen polysiloxanfreien, thermoplastischen Polycarbonaten sein, wobei der Gesamtgehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten in dieser Mischung ca. 2,5 bis 25 Gew.-% beträgt.

5 Solche Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Polymerkette einerseits aromatische Carbonatstruktureinheiten (1) und andererseits Aryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane (2) enthalten,



worin

Ar gleiche oder verschiedene Arylreste aus Diphenolen sind und

25 R und R¹ gleich oder verschieden sind und lineares Alkyl, verzweigtes Alkyl, Alkenyl, halogeniertes lineares Alkyl, halogeniertes verzweigtes Alkyl, Aryl oder halogeniertes Aryl, vorzugsweise aber Methyl bedeuten, und

die Anzahl der Diorganosiloxy-Einheiten $n = a + b + c = 5$ bis 100, vorzugsweise 20 bis 80, ist.

30 Alkyl ist in vorstehender Formel (2) beispielsweise C₁—C₂₀-Alkyl, Alkenyl ist in vorstehender Formel (2) beispielsweise C₂—C₆-Alkenyl; Aryl ist in vorstehender Formel (2) C₆—C₁₄-Aryl. Halogeniert bedeutet in vorstehender Formel teilweise oder vollständig chloriert, bromiert oder fluoriert.

Beispiele für Alkyle, Alkenyle, Aryle, halogenierte Alkyle und halogenierte Aryle sind Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Vinyl, Phenyl, Naphthyl, Chlormethyl, Perfluorbutyl, Perfluoroctyl und Chlorphenyl.

35 Derartige Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere sind z. B. aus US-PS 3 189662, US-PS 3 821 325 und US-PS 3 832419 bekannt.

Bevorzugte Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere werden hergestellt, indem man α,ω -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane zusammen mit anderen Diphenolen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Verzweigern in den üblichen Mengen, z. B. nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren (s. dazu H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates Polymer Rev. Vol. IX, Seite 27 ff, Interscience Publishers New York 1964) umgesetzt, wobei jeweils das Verhältnis der bifunktionellen phenolischen Reaktanten so gewählt wird, daß daraus der erfindungsgemäße Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten und Diorganosiloxy-Einheiten resultiert.

Derartige α,ω -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane sind z. B. aus US 3 419634 bekannt.

45 Die kautschukelastischen Polymerisate umfassen Copolymerisate — insbesondere Pfropfcopolymerisate — mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind:

50 Chloropren, Isopren, Isobuten, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate wie sie, z. B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, s. 393—406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Die Polymerisate besitzen einen Gelgehalt von über 20, vorzugsweise über 40 Gew.-%. Die Glasübergangstemperatur (T_g) liegt unter -20° C.

Bevorzugte Polymerisate sind selektiv hydrierte Blockcopolymerisate eines vinylaromatischen Monomeren (X) und eines konjugierten Diens (Y) von X—Y-Typ. Diese Blockcopolymerisate können nach bekannten 55 Verfahren hergestellt werden.

Im allgemeinen kann für die Herstellung der geeigneten X—Y-Blockcopolymerisate aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol usw. und aus konjugierten Dienen, wie Butadien, Isopren usw., die für die Herstellung von Styrol-Dien-Blockcopolymerisaten verwendete Technologie benutzt werden, die in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Bd. 15, Interscience, N.Y. (1971) auf den Seiten 508 ff beschrieben ist. Die selektive 60 Hydrierung kann auf an sich bekannten Wegen durchgeführt werden und bedeutet, daß die ethylenischen Doppelbindungen im wesentlichen vollständig hydriert werden, wobei die aromatischen Doppelbindungen im wesentlichen unbeeinflusst bleiben.

Derartige selektiv hydrierte Blockcopolymerisate werden z. B. in der DE-OS 30 00 282 beschrieben.

Bevorzugte Polymerisate sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäurealkylestern 65 gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Poly(meth)acrylsäureester, z. B. Copolymerisate aus Styrol oder Alkylstyrol und konjugierten Dienen (schlagfestes Polystyrol), d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3 564077) beschriebenen Art, mit Acryl- oder Methacrylsäureestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepropfte Polybutadiene, Butadien/- Styrol- oder Butadien/Acrylni-

tril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3 919 353) bzw. in der DE-A-31 05 364 und DE-A-30 19 233 beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate sind z. B. ABS-Polymerisate (sowohl Misch- als auch Pfpfropftypen), wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Darüber hinaus sind besonders bevorzugte Polymerisate Pfpfropfpolymerisate, die durch Pfpfropfreaktion von

I. 10 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% bezogen auf Pfpfropfprodukt, mindestens eines (Meth)Acrylsäureesters und/oder eines Gemisches aus 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril und

60 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf

II. 60 bis 90, vorzugsweise 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Pfpfropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pfpfropfgrundlage erhältlich sind,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfpfropfgrundlage II $\geq 70\%$ (in Toluol gemessen), der Pfpfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfpfropfpolymerisats C 0,2 bis 0,6 μm , vorzugsweise 0,3 bis 0,5 μm betragen (vgl. z. B. EP 0 131 202).

(Meth)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen.

Die Pfpfropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 30 Gew.-% bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie z. B. Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) enthalten. Die bevorzugte Pfpfropfgrundlage H besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Pfpfropfreaktion die Pfpfropfmonomeren I bekanntlich nicht vollständig auf die Pfpfropfgrundlage II aufpfropfen, werden erfindungsgemäß unter Pfpfropfpolymerisaten auch solche Produkte verstanden, die neben den eigentlichen Pfpfropfpolymerisaten auch Homo- und Copolymerisate der eingesetzten Pfpfropfmonomeren I enthalten.

Der Pfpfropfgrad G bezeichnet das Gew.-Verhältnis von aufgepfropften Pfpfropfmonomeren zu Pfpfropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann bestimmt werden mittels Ultrazentrifugen-Messungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782—796) oder mittels Elektronenmikroskopie und anschließende Teilchenauszählung (C. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare Chemie 14, (1970), 111—129) oder mittels Lichtstreuungsmessungen.

Besonders bevorzugte kautschukelastische Polymerisate sind z. B. auch Pfpfropfpolymerisate aus

a) 25 bis 98 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Pfpfropfpolymerisat, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfpfropfgrundlage und

b) 2 bis 75 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Pfpfropfpolymerisat, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von (a) entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur von 25°C hätten, als Pfpfropfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-% anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Sofern die als Pfpfropfgrundlage (a) eingesetzten Acrylatkautschuke — wie nachfolgend beschrieben — ihrerseits bereits Pfpfropfprodukte mit einem Dienkautschukkern sind, wird zur Berechnung dieser Prozentangabe der Dienkautschukkern nicht mitgezählt. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 — C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 — C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat und aromatische Ester wie Benzylacrylat und Phenethylacrylat. Sie können einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

Die Acrylatkautschuke (a) können unvernetzt oder vernetzt, vorzugsweise partiell vernetzt sein.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat und -isocyanurat, Tris-acryloyl-triazine, insbesondere Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Pfpfropfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf < 1 Gew.-% der Pfpfropfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfropfgrundlage (a) dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 — C_8 -alkylether. Bevorzugte Acrylkautschuke als Pfpfropfgrundlage (a) sind Emulsions-

polymerisate, die einen Gelgehalt von ≥ 60 Gew.-% aufweisen.

Der Gelgehalt der Pfpfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M.Hoffmann, H.Krämer, R.Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Acrylatkautschuke als Pfpfgrundlage (a) können auch Produkte sein, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien, oder ein Copolymerisat eines konjugierten Diens mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern enthalten.

Der Anteil des Polydien-Kerns in der Pfpfgrundlage (a) kann 0,1 bis 80, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (a), betragen. Schale und Kern können unabhängig voneinander unvernetzt, teilvernetzt oder hochvernetzt sein.

Ganz besonders bevorzugt sind die zuvor erwähnten Pfpfpolymerisate aus Polybutadien als Pfpfgrundlage und (Meth)Acrylsäureester und Acrylnitril als Pfpfauflage, wobei die Pfpfgrundlage aus 65 bis 90 Gew.-% Teilen vernetztem Polybutadien mit einem Gelgehalt von über 70% (in Toluol) und die Pfpfgrundlage aus einem 5 : 1 bis 20 : 1 Gemisch aus Methylmethacrylat und n-Butylacrylat bestehen (z. B. DE 31 05 364, DE 30 19 233).

Komponente C

Als Glasfasern werden handelsübliche Glasfasern, welche auch oberflächenbehandelt sein können, eingesetzt.

Die Formmassen können Nukleierungsmittel wie Mikrotalk enthalten. Weiterhin können die Formmassen übliche Zusatzstoffe wie Gleit- und Entformungsmittel, Verarbeitungsstabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Aus den Formmassen hergestellte Formkörper können Bauteile aus dem Elektrosektor sein, für die eine hohe Kriechstromfestigkeit bei einem gleichzeitig guten flammwidrigen Verhalten, ohne Schädigung der thermoplastischen Matrix gewünscht werden. So kommen z. B. Gehäuseteile, Steckerleisten und Leuchtensockel sowie Teile aus dem Kraftfahrzeugsektor zum Einsatz.

Die Komponenten werden gemischt und in einer Spritzgußmaschine bei üblichen Verarbeitungsbedingungen für Polyalkylenterephthalate (Massetemperatur ca. 260°C) zu Formteilen verarbeitet. Entsprechend werden auch die in den Beispielen angegebenen Komponenten gemischt und bei einer Massetemperatur von ca. 260°C zu Prüfkörpern verarbeitet.

Beschreibung der Testmethoden

Niederspannungskriechwegbildung (CTI), Prüflösung A gemäß DIN-Norm VDE 0303 Teil I, IEC 112
Flammtest gemäß UL 94/IEC 707 FV

Wärmeformbeständigkeit (Vicat B) gemäß DIN 53 460

Biegeversuch gemäß DIN 53 452

Relative Viskosität (η_{rel}) gemäß DIN 51 562 /Teil 2 bei 25°C

Schlagzähigkeit nach IZOD 180.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

44,4 Gew.-% Polybutylenterephthalat (PBT), Grenzviskosität IV = 1,185 + / - 0,015

45,0 Gew.-% Calcium-Magnesium-Carbonat

10,0 Gew.-% Glasfasern

0,6 Gew.-% Additive

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

44,7 Gew.-% Polybutylenterephthalat (PBT), Grenzviskosität IV = 1,185 + / - 0,015

55,0 Gew.-% Calcium-Magnesium-Carbonat

0,3 Gew.-% Additive

Beispiel 3 (Vergleich)

64,9 Gew.-% Polybutylenterephthalat (PBT), Grenzviskosität IV = 1,185 + / - 0,015

13,0 Gew.-% Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat

12,0 Gew.-% Glasfasern

4,5 Gew.-% Antimontrioxid

0,6 Gew.-% Additive

Beispiel 4 (Vergleich)

54,9 Gew.-% Polybutylenterephthalat (PBT), Grenzviskosität IV = 1,185 + / - 0,015

10,0 Gew.-% Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat

30,0 Gew.-% Glasfasern

4,5 Gew.-% Antimontrioxid

0,6 Gew.-% Additive.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

	erfindungsgemäß		Vergleich	
	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
<u>CTI</u>				
Prüflösung A	600	600	200	175
<u>Flammtest (UL)</u>				
0,8 mm	V2	V0	V2	V2
1,6mm	V1	V0	V0	V0
<u>Wärmeformbest.</u>				
Vicat B [°C]	210	191	205	210
<u>Schlagzähigkeit</u>				
Izod. [kJ/m ²]	19	10	20	41
<u>Biegeversuch</u>				
E-Modul[N/mm ²]	10500	14750	5300	10100
<u>Rheologie</u>				
η rel.	1,44	-	1,45	1,45

Patentanspruch

Verwendung von

- A) 20 bis 60 Gew.-Teilen Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat, in
 B) 30 bis 80 Gew.-Teilen Polyalkylenterephthalat, und
 C) 0 bis 30 Gew.-Teilen Glasfasern, wobei die Summe aus A + B + C 100 ergibt und wobei gegebenenfalls jeweils 1 bis 20 Gew.-Teile, Polyalkylenterephthalat durch gegebenenfalls aromatisches Polycarbonat und gegebenenfalls kautschukelastisches Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von < -10°C ersetzt werden kann, zur Erzielung einer hohen Kriechstromfestigkeit bei einem gleichzeitig guten flammwidrigen Verhalten ohne Schädigung der thermoplastischen Matrix.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT-OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.